

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143760

(P2001-143760A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-324602

(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999.11.15)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72) 発明者 厨子 敏博

兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 鎌内 正治

兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムイオン二次電池では達成し得なかった性能を達成しうるリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【解決手段】 正極活物質として、平均粒径が  $10\mu\text{m}$  以上、平均粒径と比表面積との積で 20 を割って得られる値が 7~9 となる粒状の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物を用い、正極用導電材として、サイズの大きい導電材とサイズの小さい導電材との混合物を用い、負極活物質として、比表面積が  $2.0\text{m}^2/\text{g}$  以下、結晶格子の面間距離が  $0.3380\text{nm}$  以下、 $c$  軸方向の結晶子寸法が  $30\text{nm}$  以上の黒鉛化炭素を用い、電解液の溶媒として、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの混合溶媒を用いてリチウムイオン二次電池を作製する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質は粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物であって、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって、平均粒径と比表面積との積で20を割って得られる値が7～9となるものであり、正極活物質と共に用いる導電材は、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の粒状の導電材と粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒状の導電材との混合物であり、負極活物質は、比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、結晶格子の面間距離が $0.3380\text{nm}$ 以下、 $c$ 軸方向の結晶子寸法が $30\text{nm}$ 以上の黒鉛化炭素であり、電解液の溶媒は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの混合溶媒であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 正極活物質は粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物であって、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって、平均粒径と比表面積との積で20を割って得られる値が7～9となるものであり、正極活物質と共に用いる導電材は、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の粒状の導電材と、アスペクト比が3以上であって、繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下の繊維状の導電材との混合物であり、負極活物質は、比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、結晶格子の面間距離が $0.3380\text{nm}$ 以下、 $c$ 軸方向の結晶子寸法が $30\text{nm}$ 以上の黒鉛化炭素であり、電解液の溶媒は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの混合溶媒であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種の混合比が25体積％～50体積％であり、エチレンカーボネートの混合比が4体積％～20体積％であり、プロピレンカーボネートの混合比が3体積％～17体積％であり、ジメチルカーボネートの混合比が40体積％を越えて60体積％以下である請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にリチウムイオン二次電池は、電解液を含浸させたセパレータをシート状の正極とシート状の負極とで挟み込んでなる構造を有している。正極および負極は、正極活物質または負極活物質に導電材やバインダー等を混合させてなる正極活物質層または負極活物質層を、金属箔などの集電体上に設けて形成される。通常、正極活物質としては粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物

が用いられ、負極活物質としては、炭素材料が用いられる。

【0003】このように構成されたりチウムイオン二次電池は、ニッカド電池等に比べ高エネルギー密度、高電圧を達成することができる。そのため、リチウムイオン二次電池は、近年、携帯電話やノート型パソコンといった携帯機器の駆動源として、急速に採用が進んでいる。さらに、将来的には適用範囲の拡大が期待される。このため、電池性能の向上を図るべく、リチウムイオン二次電池についての研究開発が盛んに行われている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、未だ満足な電池性能を有するリチウムイオン二次電池は得られていないのが現状である。例えば、従来のリチウムイオン二次電池では、充放電のサイクル特性の向上を図ろうとすると、逆にエネルギー密度を下げてしまうことがあるため、満足なサイクル特性を得るのは困難な状況にある。また、 $-20^\circ\text{C}$ 以下の極低温下では放電容量の低下が著しいため、低温下での使用を前提とした機器への採用は難しい状況にある。さらに、自然放電による放電容量の低下も無視できるものではない。

【0005】本発明の課題は、従来のリチウムイオン二次電池では達成し得なかった性能を達成しうるリチウムイオン二次電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池の第一の態様は、以下の特徴を有するものである。

(1) 正極活物質は粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物であって、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって、平均粒径と比表面積との積で20を割って得られる値が7～9となるものであり、正極活物質と共に用いる導電材は、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の粒状の導電材と粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒状の導電材との混合物であり、負極活物質は、比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、結晶格子の面間距離が $0.3380\text{nm}$ 以下、 $c$ 軸方向の結晶子寸法が $30\text{nm}$ 以上の黒鉛化炭素であり、電解液の溶媒は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの混合溶媒であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0007】また、本発明のリチウムイオン二次電池の第二の態様は、以下の特徴を有するものである。

(2) 正極活物質は粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物であって、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって、平均粒径と比表面積との積で20を割って得られる値が7～9となるものであり、正極活物質と共に用いる導電材は、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の粒状の導電材と、アスペクト比が3以上であって、繊維径が $2\mu\text{m}$

以下の繊維状の導電材との混合物であり、負極活物質は、比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、結晶格子の面間距離が $0.3380\text{ nm}$ 以下、 $c$ 軸方向の結晶子寸法が $30\text{ nm}$ 以上の黒鉛化炭素であり、電解液の溶媒は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの混合溶媒であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0008】さらに、本発明のリチウムイオン二次電池の第一及び第二の態様は、以下の特徴をも有している。

(3) ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種の混合比が25体積%～50体積%であり、エチレンカーボネートの混合比が4体積%～20体積%であり、プロピレンカーボネートの混合比が3体積%～17体積%であり、ジメチルカーボネートの混合比が40体積%を越えて60体積%以下である上記(1)または(2)に記載のリチウムイオン二次電池。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウムイオン二次電池を詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池において、正極活物質としては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって、平均粒径と比表面積との積で20を割って得られる値が7～9となる、即ち下記の式(1)を満たす粒状の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物が用いられる。

$$7 \leq (20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})) \leq 9 \quad (1)$$

【0010】正極活物質に用いられる $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の例としては、 $\text{LiCoO}_2$ や、 $\text{Li}_A\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で示されるものが挙げられる。なお、後者において、 $A$ は $0.05 \sim 1.5$ 、特に $0.1 \sim 1.1$ とするのが好ましい。 $x$ は $0.01 \sim 0.5$ 、特に $0.02 \sim 0.2$ とするのが好ましい。元素 $\text{Me}$ としては、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 等の周期率表の3～10族元素や、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 等の13～15族元素が挙げられる。

【0011】正極活物質に用いられる $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物が式(1)を満たす必要があるのは、 $20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})$ の値が、7未満であったり、9より大きいと、正極活物質自体の抵抗成分を増大させる作用

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3} \quad (2)$$

【0017】 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の比表面積の測定は、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁～第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)により行うことができる。

【0018】次に、本発明において正極活物質として用いることができる $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の作製方法を以下に例示する。なお、本発明において $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の作製方法は以下の方法に限定されるものでは

が働き、サイクル特性や低温特性、さらには保存特性を低下させるからである。

【0012】本発明において $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以上とするのは、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満であると、異常な電池反応を起こしやすく、安全性が損なわれる虞れがあるからである。なお、平均粒径が $25\mu\text{m}$ を越えると電気抵抗が大きくなって、リチウムイオン二次電池の単位体積当たりのエネルギー密度を低減させるため、 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の平均粒径は $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ が好ましく、特に $17\mu\text{m} \sim 23\mu\text{m}$ が好ましい。

【0013】 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の比表面積は $0.1\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $0.15\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.25\text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましい。比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、抵抗成分が増大して充放電容量の低下やレート特性の低下を引き起こすからである。また、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、活物質からの酸素脱離が容易に進行してしまい安全性に問題が生じるからである。

【0014】 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の平均粒径の測定は以下の方法により行うことができる。最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機液体に投入し、 $35\text{ kHz} \sim 40\text{ kHz}$ 程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。なお、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率(入射光量に対する出力光量の比)が70%～95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザ光の散乱により個々の粒状物の粒径( $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3 \dots$ )、および各粒径毎の存在個数( $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3 \dots$ )を計測する。

【0015】なお、マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。即ち、粒子は、レーザ光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体と想定され、この断面円の直径(球相当径)が粒径として計測される。

【0016】平均粒径( $\mu\text{m}$ )は、上記で得られた個々の粒子の粒径( $D$ )と各粒径毎の存在個数( $N$ )とから、下記の式(2)を用いて算出される。

ない。一の方法としては、出発原料となるリチウム化合物とコバルト化合物とを、コバルトとリチウムとの原子比が $1:1 \sim 0.8:1$ となるように混合し、その混合物を温度 $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の大気雰囲気下で、3時間～50時間加熱する等して反応させ、さらに反応して出来たものを粉碎して粒状物とし、その中から、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であって上記の式(1)を満たすもののみを採取するといった方法が挙げられる。

【0019】他の方法としては、上記の粉碎して得られ

た粒状物をさらに熱処理する方法、例えば、この粉碎して得られた粒状物を $400^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ 、特に $450^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 程度の温度下で0.5時間 $\sim$ 50時間、特に1時間 $\sim$ 20時間程度加熱する方法が挙げられる。なお、このとき粒状物としては上述したように平均粒径が $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内にあるものを用いるのが好ましい。このように、粒状物に熱処理を行なった場合は、粒状物の平均粒径を殆ど変化させずに比表面積を減少させることができるので、上記の式(1)を満たす $\text{Li}-\text{C}$ 系複合酸化物を容易に得ることができる。

【0020】また、この粉碎して得られた粒状物の熱処理は、どのような雰囲気下でも行うことができ、例えば、大気雰囲気下や、窒素又はアルゴンといった不活性ガス雰囲気下で行うことができる。但し、雰囲気中に炭酸ガスが存在すると、炭酸リチウムが生じて不純物の含有量が増大するおそれがあるため、炭酸ガスの分圧が $10\text{mmHg}$ 程度以下の雰囲気下で行うのが好ましい。

【0021】上記の出発原料となるリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、ハロゲン化リチウム、硝酸リチウム、しょう酸リチウム、炭酸リチウム等や、これらの混合物が挙げられる。コバルト化合物としては、酸化コバルト、水酸化コバルト、ハロゲン化コバルト、硝酸コバルト、しょう酸コバルト、炭酸コバルト等や、これらの混合物が挙げられる。なお、 $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で示される $\text{Li}-\text{C}$ 系複合酸化物を製造するのであれば、リチウム化合物とコバルト化合物との混合物に、置換元素の化合物を必要量添加すれば良い。

【0022】本発明のリチウムイオン二次電池において、正極活物質と共に用いる導電材としては、サイズの違う二種類の導電材が用いられる。この場合、サイズの小さい導電材は正極活物質の粒子表面に集合して該表面を導電性とし、サイズの大きい導電材は導電化された正極活物質の粒子間に入り、該粒子間を電氣的に接続する。このため、正極活物質の表面及び内部の電氣的な導通が十分に得られ、正極自体の抵抗成分を低減させることが可能となる。よって、サイクル特性や低温特性、さらには保存特性の低下を抑制できる。

【0023】本発明のリチウムイオン二次電池では、第一の態様および第二の態様のどちらにおいても、二種類の導電材が用いられるが、第一の態様と第二の態様とはサイズの小さい導電材の形状が異なっている。本発明のリチウムイオン二次電池の第一の態様では、粒状のサイズの大きい導電材(以下、「第一の導電材」という。)と、粒状のサイズの小さい導電材(以下、「第二の導電材」という。)との混合物が用いられる。本発明のリチウムイオン二次電池の第二の態様では、粒状のサイズの大きい導電材(以下、「第一の導電材」という。)と、繊維状のサイズの小さい導電材(以下、「第三の導電材」という。)との混合物が用いられる。な

お、本発明でいう「粒状」には、鱗片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカー状などが含まれるが、特に限定するものではない。

【0024】第一の導電材としては、従来よりリチウムイオン二次電池で使用されている炭素材料を用いることができる。例えば、人造または天然の黒鉛類；アセチレン・ブラック、オイルファーネス・ブラック、イクストラコンダクティブファーネス・ブラックなどのカーボンブラック類等が挙げられる。これらの炭素材料のうち、第一の導電材においては、黒鉛類、特に結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )が $0.34\text{nm}$ 以下、 $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )が $10\text{nm}$ 以上の黒鉛化炭素が好ましく用いられる。

【0025】なお、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )および $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )は、日本学術振興会法により測定することができる。以下に具体的に説明する。最初に、X線標準用高純度シリコンをメノウ乳鉢で $325$ メッシュ標準篩以下に粉碎して標準物質を作製し、この標準物質と被測定試料の黒鉛化炭素とをメノウ乳鉢で混合(黒鉛化炭素 $100$ 重量%に対して標準物質 $10$ 重量%)してX線用試料を作製する。このX線用試料は、X線回析装置(理学電機社製RINT2000、X線源： $\text{CuK}\alpha$ 線)の試料板に均一に充填する。次に、X線管球への印加電圧を $40\text{kV}$ 、印加電流を $50\text{mA}$ に設定し、更に走査範囲を $2\theta = 23.5^{\circ}\sim 29.5^{\circ}$ 、スキンスピードを $0.25^{\circ}/\text{min}$ として、炭素の $002$ ピークおよび標準物質の $111$ ピークを測定する。続いて、得られたピーク位置およびその半値幅から、上記のX線回析装置に付属の黒鉛化度計算用ソフトを用いて、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )および $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )を算出する。

【0026】第一の導電材は、正極活物質の粒子同士の電氣的接続を良好とするためのものであり、そのため小さすぎるとこの電氣的接続の達成が難しくなる。一方、第一の導電材が大きすぎると正極活物質の最密充填を妨げてしまう。従って、第一の導電材としては、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上のものを用いる必要があり、 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ のものを用いるのが好ましい。さらに、比表面積において、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $1\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ のものを用いるのが好ましい。

【0027】なお、本発明でいう第一の導電材の粒径とは、第一の導電材を構成する粒子を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)をいい、上述の $\text{Li}-\text{C}$ 系複合酸化物の場合と同様にマイクロトラック粒度分析計を用いて測定できる。

【0028】第二の導電材としても、上記の第一の導電材と同様に、人造または天然の黒鉛類；アセチレン・ブラック、オイルファーネス・ブラック、イクストラコンダクティブファーネス・ブラックなどのカーボンブラック類等といった炭素材料を用いることができる。

【0029】第二の導電材は、正極活物質の粒子の表面を導電化するためのものであり、そのため大きすぎるとこのような作用が乏しくなる。従って、第二の導電材としては、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 0.001\mu\text{m}$ のものをを用いるのが良い。さらに、比表面積については $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものをを用いるのが好ましい。

【0030】本発明でいう第二の導電材の粒径も、第二の導電材を構成する粒子を球体と想定したときの断面円の直径（球相当径）である。第二の導電材の粒径の測定も、第一の導電材の場合と同様に、マイクロトラック粒度分析計を用いて測定できる。但し、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満となると分散液中で粒子の凝集が生じてしまう傾向がある。このため、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合は、電子顕微鏡を用いるのが良い。具体的には、最初に視野に粒子が20個以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影する。次に、写真に写った各粒子の像の面積を算出し、さらにこの算出された面積から同面積を持つ円の直径を算出する。第二の導電材を構成する粒子は、この直径の断面円をもつ球体と想定し、この直径が第二の導電材の粒径となる。

【0031】第一の導電材および第二の導電材の比表面積の測定は、上述の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の場合と同様に、窒素を吸着体とする気相吸着法（一点）により行うことができる。

【0032】第三の導電材としては、各種炭素繊維を用いることができる。具体的には、気相成長法などにて製造した炭素繊維類、メソフェーズ系黒鉛化炭素などの黒鉛化炭素繊維類などが挙げられる。なお炭素繊維は、直線状のものであっても良いし、ループ状、螺旋状、その他の形状にカールしたものであっても良い。

【0033】第三の導電材も、第二の導電材と同様に、正極活物質の粒子の表面を導電化するためのものであり、そのため大きすぎるとこのような作用が乏しくなる。従って、第三の導電材としては、アスペクト比（繊維長／繊維径）が3以上、好ましくは10～50、繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。

【0034】第三の導電材のアスペクト比および繊維径の測定は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の第二の導電材と同様に、電子顕微鏡を利用して行うことができる。具体的には、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことができる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であれば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えば良い。但し、繊維がカール等している場合であれば、繊維上に最も互いに離れる任意の二点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。

【0035】第一の導電材と、第二の導電材又は第三の導電材との混合比は、どちらか一方の比率が大きすぎたり、小さすぎたりすると、放電初期の急激な放電降下を助長させてしまう場合がある。従って、本発明においては、第二の導電材または第三の導電材は、第一の導電材100重量部に対し、1重量部～200重量部、特に2重量部～100重量部とするのが好ましい。なお、導電性および安全性の向上を図り得る点からは、5重量部～100重量部、特に10重量部～50重量部であるのが好ましい。

【0036】第一の導電材と第二の導電材又は第三の導電材との合計使用量は、従来と同様に、例えば $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物100重量部に対し、3重量部～15重量部程度とすれば良い。但し、本発明においては、サイズの異なる二種類の導電材を併用しているため、従来よりも少ない使用量、例えば $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物100重量部に対し、3重量部～10重量部程度でも、正極活物質の粒子間に十分な電気的接続を付与できる。このため、 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の増量化を図ることができる。

【0037】なお、正極活物質層を形成するためのバインダーとしては、従来と同様のものが利用できる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマー等が挙げられる。また、集電体としても、従来と同様のものが利用できる。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等で形成された箔やエキスパンドメタル等が挙げられる。

【0038】本発明のリチウム二次電池において、負極活物質としては、比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶格子の面間距離（ $d_{002}$ ）が $0.3380\text{nm}$ 以下、特に $0.3355\text{nm}\sim 0.3370\text{nm}$ 、 $c$ 軸方向の結晶子寸法（ $L_c$ ）が $30\text{nm}$ 以上、特に $40\text{nm}\sim 70\text{nm}$ の黒鉛化炭素が好ましく用いられる。上記の数値範囲を満たす黒鉛化炭素としては、例えばメソフェーズ系黒鉛化炭素が挙げられる。

【0039】なお、比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、電解液成分であるポリプロピレンの分解反応が充電時に発生し、電池容量が低下することがある。また、結晶格子の面間距離（ $d_{002}$ ）が $0.3380\text{nm}$ を越えていたり、 $c$ 軸方向の結晶子寸法（ $L_c$ ）が $30\text{nm}$ 未満であると、負極の電位が上昇して電池の平均放電電位が低下することがある。

【0040】本発明において黒鉛化炭素は、通常の黒鉛系負極活物質と同様に粒状で用いられる。黒鉛化炭素を構成する粒子の形状は特に限定されるものではなく、鱗片状、繊維状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカー状等であれば良い。但し、負極集電体への塗布が容易であり、塗布後の粒子の配向を制御できる点から、本発明に

においては黒鉛化炭素は繊維状であるのが好ましい。

【0041】これらの点から本発明においては、負極活物質となる黒鉛化炭素としては繊維状のメソフェーズ系黒鉛化炭素、即ちメソフェーズ系黒鉛化炭素繊維が好ましく用いられる。メソフェーズ系黒鉛化炭素繊維の製造方法の一例を以下に示す。最初に、石油ピッチ、コールタールピッチなどのピッチ類、就中、メソフェーズの含有量が70体積%以上のメソフェーズピッチを溶融フロー法により長さ200 $\mu$ m $\sim$ 300 $\mu$ m程度の繊維に紡糸する。次に、この繊維を800 $^{\circ}$ C $\sim$ 1500 $^{\circ}$ Cで炭素化し、ついで適当な大きさ例えば平均繊維長1 $\mu$ m $\sim$ 100 $\mu$ m程度、平均繊維径1 $\mu$ m $\sim$ 15 $\mu$ m程度に粉砕する。続いて、この粉砕された繊維を2500 $^{\circ}$ C $\sim$ 3200 $^{\circ}$ C、好ましくは2800 $^{\circ}$ C $\sim$ 3200 $^{\circ}$ Cで加熱して黒鉛化することでメソフェーズ系黒鉛化炭素繊維が得られる。

【0042】但し、後述する負極活物質組成物の負極集電体への塗布性を良好とする点からは、上記の粉砕は平均繊維長が1 $\mu$ m $\sim$ 100 $\mu$ m、特に3 $\mu$ m $\sim$ 50 $\mu$ m、更には2 $\mu$ m $\sim$ 25 $\mu$ mとなるように、また平均繊維径が0.5 $\mu$ m $\sim$ 15 $\mu$ m、特に1 $\mu$ m $\sim$ 15 $\mu$ m、更には5 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ mとなるように行うのが好ましい。この時、アスペクト比(平均繊維径に対する平均繊維長の比)は、1 $\sim$ 5となるのが好ましい。

【0043】本発明において黒鉛化炭素の比表面積の測定は、上述のLi-C系複合酸化物の比表面積の測定と同様に、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁 $\sim$ 第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)により行うことができる。また、本発明において黒鉛化炭素の結晶格子の面間距離(d002)およびc軸方向の結晶子寸法(Lc)は、上述の導電材の場合と同様に、日本学術振興会法により測定することができる。

【0044】なお、本発明のリチウムイオン二次電池において、負極活物質と共に用いるバインダーとしては、従来と同様に、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマー等を用いることができる。また、本発明において、負極には必要に応じて導電材を混合させても良い。この場合、導電材としては、平均粒径が5 $\mu$ m以下の天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。また、負極集電体としては、従来と同様のものが利用でき、銅、ニッケル、銀、ステンレス等で形成された箔やエキスパンドメタルが挙げられる。

【0045】本発明のリチウムイオン二次電池において、電解液の溶媒としては、ジエチルカーボネート(DEC)とエチルメチルカーボネート(EMC)から選ばれる少なくとも一種を含み、更にエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)およびジメ

チルカーボネート(DMC)を含む混合溶媒が用いられる。混合溶媒を構成する各成分の混合比は、特に限定されるものではない。但し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上の点からは、エチレンカーボネート(EC)においては4体積% $\sim$ 20体積%、特に6体積% $\sim$ 18体積%とするのが好ましく、プロピレンカーボネート(PC)においては3体積% $\sim$ 17体積%、特に5体積% $\sim$ 15体積%とするのが好ましい。また、ジメチルカーボネート(DMC)においては40体積%を越えて60体積%以下、特に45体積% $\sim$ 55体積%とするのが好ましい。更に、ジエチルカーボネート(DEC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)から選ばれる少なくとも一種においては、25体積% $\sim$ 50体積%、特に30体積% $\sim$ 35体積%とするのが好ましい。

【0046】エチレンカーボネート(EC)においては、混合比が4体積%未満であると負極表面で安定な皮膜が形成されにくく、サイクル特性を低下させる恐れがある。一方、20体積%を越えると電解液の粘度が上昇して電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性を低下させることがある。

【0047】プロピレンカーボネート(PC)においては、混合比が3体積%未満であると充放電サイクルに伴うインピーダンスの増加の抑制効果が小さくなり、サイクル特性を低下させる恐れがある。一方、17体積%未満であると電解液の粘度が上昇して電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性を低下させることがある。

【0048】ジメチルカーボネート(DMC)においては、混合比が40体積%以下であると電解液の粘度が上昇して電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性を低下させることがある。一方、60体積%を越えると、電解液の凝固点が増大して、特に $-20^{\circ}$ C以下の低温下において、電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性および低温特性を低下させることがある。

【0049】ジエチルカーボネート(DEC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)においては、25体積%未満であると電解液の凝固点が増大して、特に $-20^{\circ}$ C以下の低温下において、電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性および低温特性を低下させることがある。一方、50体積%を越えると電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性を低下させることがある。

【0050】本発明のリチウムイオン二次電池において、電解液としては、上記の混合溶媒に、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nといったリチウム塩から選ばれる一種または二種以上を溶解したものを用いれば良い。電解液は、Li塩の濃度が、0.1モル/L $\sim$ 2モル/L、好ましくは0.5モル/L $\sim$ 1.8モル/Lとなるように調製すれば良い。これはリチウム塩

の濃度が0.1モル/L未満であると、電解液としてのイオン伝導度が十分に得られず、電池としての機能が損なわれるからである。また、2モル/Lを越えると、電解液の粘度が上昇して低温特性やハイレート特性が低下するからである。

#### 【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示す。実際に、本発明のリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行なった。

#### 【0052】実施例1

〔正極の作製〕正極活物質となる $\text{LiCoO}_2$ （平均粒径 $20\mu\text{m}$ （島津製作所製SALD-3000Jで測定、以下同じ）、比表面積 $0.12\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20/$ （平均粒径 $\times$ 比表面積）： $8.3$ ）91重量部と、導電材となる粒径 $6\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素（MCMB 6-28）5重量部と、同じく粒径 $0.01\mu\text{m}$ のケッチェンブラックECP1重量部と、バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）3重量部とを、N-メチル2ピロリドン中に均一に分散してスラリーとした。このスラリーを集電体となるアルミニウム箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）の両面に塗布し、乾燥させ、ついで圧延処理し、アルミニウム箔の片面あたり $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の $\text{LiCoO}_2$ を有する正極を作製した。

【0053】〔負極の作製〕負極活物質となる黒鉛化炭素（メルブロンメルド FM-14）（比表面積： $1.32\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶格子の面間距離： $0.3364\text{nm}$ 、c軸方向の結晶子寸法： $50\text{nm}$ ）95重量部と、負極バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量部と、N-メチル2ピロリドン50重量部とを混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる銅箔（厚み $14\mu\text{m}$ ）の両面に塗布し、乾燥させた。次に、この銅箔に圧延処理を行い、負極を得た。

【0054】〔電解液の調製〕ジエチルカーボネート4体積％と、エチルメチルカーボネート29体積％と、エチレンカーボネート11体積％と、プロピレンカーボネート9体積％と、ジメチルカーボネート47体積％との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を、その濃度が1.0モル/L（調製後の電解液に対し）となるように溶解させて電解液を調製した。

【0055】〔リチウムイオン二次電池の組立〕上記で作製した正極と負極とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレータを介して捲巻し、これを円筒型の電池缶（外径 $18\text{mm}$ 、高さ $65\text{mm}$ ）に収容した。さらに、上記で得た電解液をセパレータに含浸させ、本発明のリチウムイオン二次電池を得た。

【0056】次に、上記で得られたリチウムイオン二次電池について、以下の手順でサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

〔サイクル特性試験〕上記で得られたリチウムイオン二次電池について1C/1Cの充放電を室温（ $20^\circ\text{C}$ ）下

で500サイクル行い、1サイクル時と500サイクル時について、放電電流値と放電時間とから放電容量〔mA・H〕を算出する。次に、500サイクル時の放電容量〔mA・H〕を1サイクル目の放電容量〔mA・H〕で割って放電容量変化率〔％〕を求め、これを表1に示す。

【0057】〔低温特性試験〕上記で得られたリチウムイオン二次電池について室温で充電を行なった後、これを $-35^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中に24時間放置する。なお、充電は、1C（ $1600\text{mA}$ ）定電流で電圧が4.2Vとなるまで電流を流した後、続いて全充電時間が2.5時間となるまで4.2V定電圧で電流を流して行なった。次に、この $-35^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中で0.5C（ $800\text{mAh}$ ）/2.5Vカットオフで放電を行い、その時の放電容量〔mA・H〕を求める。また、室温（ $20^\circ\text{C}$ ）でも同様の条件で充電と放電とを行い、放電容量〔mA・H〕を求める。さらに、 $-35^\circ\text{C}$ 下での放電容量を室温下での放電容量で割って放電容量変化率〔％〕を求め、これを表1に示す。

【0058】〔保存特性試験〕上記で得られたリチウムイオン二次電池について室温で充電を行なった後、これを $60^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中に40日間放置する。なお、充電は、1C（ $1600\text{mA}$ ）定電流で電圧が4.2Vとなるまで電流を流した後、続いて全充電時間が2.5時間となるまで4.2V定電圧で電流を流して行なった。次に、 $-5^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中に24時間放置し、この $-5^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中で1C（ $1600\text{mAh}$ ）/2.5Vカットオフで放電を行い、その時の放電容量〔mA・H〕を求める。さらに、この放電容量を、RT放電容量（1C（ $1600\text{mAh}$ ）/2.5Vカットオフで放電）で割って放電容量変化率〔％〕を求め、これを表1に示す。なお、ここでいうRT放電容量とは、 $1600\text{mA}$ の定電流で電圧が4.2Vとなるまで電流を流した後、続いて全充電時間が2.5時間となるまで4.2V定電圧で電流を流して充電を行い、次に、 $20^\circ\text{C}$ 雰囲気下において $800\text{mA}$ で電圧が2.5Vになるまで放電を行って求めた放電容量〔mA・H〕である。

#### 【0059】実施例2

正極活物質として、平均粒径が $16\mu\text{m}$ 、比表面積が $0.17\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{LiCoO}_2$ を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0060】実施例3

導電材として、粒径が $4\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素と、粒径が $0.05\mu\text{m}$ のケッチェンブラックとを用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試



験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0061】実施例4

電解液の溶媒として、ジエチルカーボネート6体積%と、エチルメチルカーボネート27体積%と、エチレンカーボネート9体積%と、プロピレンカーボネート10体積%と、ジメチルカーボネート48体積%との混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0062】比較例1

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ （平均粒径 $18\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.19\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20/(\text{平均粒径} \times \text{比表面積}) : 5.8$ )を用い、導電材として粒径 $3\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素(MCMB 6-28)のみを用い(6重量部)、電解液の溶媒としてエチレンカーボネート30体積%とプロピレンカーボネート30体積%とジメチルカーボネート40体積%との混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0063】比較例2

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ （平均粒径 $19\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20/(\text{平均粒径} \times \text{比表面積}) : 10.5$ )を用い、導電材として粒径 $0.01\mu\text{m}$ のカーボンブラックのみを用い(6重量部)、電解液の溶媒としてエチレンカーボネート20体積%とプロピレンカーボネート20体積%とジメチルカーボネート60体積%との混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0064】比較例3

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ （平均粒径 $7\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.32\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20/(\text{平均粒径} \times \text{比表面積}) : 8.9$ )を用い、導電材として粒径 $25\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛材料のみを用い(6重量部)、電解液の溶媒としてエチレンカーボネート50体積%とジメチルカーボネート50体積%との混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。次に、このリチウムイオン二次電池についても、実施例1と同様にサイクル特性試験、低温特性試験、保存特性試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0065】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
〔サイクル特性〕 放電容量変化率(%)	85	82	83	80	50	40	40
〔低温特性〕 放電容量変化率(%)	88	83	81	81	放電せず	20	放電せず
〔保存特性〕 放電容量変化率(%)	80	82	82	81	放電せず	放電せず	放電せず

【0066】上記実施例1～4および比較例1～3から、本発明のリチウムイオン二次電池を用いれば、サイクル特性、低温特性、保存特性のいずれについても、従来のものに比べ向上させることができるのが分かる。

#### 【0067】

【発明の効果】以上の説明から、本発明を用いれば、従来では達成し得なかった性能をもつリチウムイオン二次

電池を提供できることが分かる。例えば、サイクル特性の向上により、電池そのものの長寿命化を達成することができる。また、低温特性の向上により、低温下での使用が想定される機器の駆動源として用いることができる。保存特性の向上により、従来のリチウムイオン二次電池で特に問題となっていた満充電放置による性能の劣化を抑制することができる。



フロントページの続き

(72)発明者 木津 賢一  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内  
(72)発明者 浅野 光洋  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内  
(72)発明者 森内 健  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内  
(72)発明者 立石 和幸  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 御書 至  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内  
Fターム(参考) 5H003 AA02 AA03 AA04 BB05 BB15  
BC01 BC02 BC05 BC06 BD02  
BD03 BD05  
5H014 AA02 EE08 EE10  
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL07  
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14  
DJ08 DJ15 DJ16 DJ17 EJ04  
HJ04 HJ05 HJ07 HJ13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143760

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

---

(21)Application number : 11-324602 (71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 15.11.1999 (72)Inventor : ZUSHI TOSHIHIRO  
KAMAUCHI MASA HARU  
KIZU KENICHI  
ASANO MITSUHIRO  
MORIUCHI TAKESHI  
TATEISHI KAZUYUKI  
GOSHO ITARU

---

## (54) LITHIUM ION SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary cell capable of obtaining a capacity that cannot be achieved by a conventional lithium ion secondary cell.  
SOLUTION: It manufactures a lithium ion secondary cell by employing as a positive electrode activating material a composite oxide of Li-Co system in the shape of particle where an average particle diameter is equal to or more than 10  $\mu\text{m}$  and the numerical value obtained by dividing the multiplication of the average particle diameter with the specific surface area by 20 is 7-9, employing as a conductive material for a positive pole a mixture a large size conductive material with a small size conductive material, employing as a negative pole activating material a graphitization carbon where the specific surface area is equal to or more than 2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , a surface-to-surface distance of crystallization lattice is less than or equal to 0.3380 nm, and a crystallite numerical value in C axis direction is equal to or more than 30 nm, and employing as an electrolyte solvent a mixing solvent at least one kind selected from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate with ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3273438

[Date of registration] 01.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Positive active material is a granular Li-Co system multiple oxide. This Li-Co system multiple oxide The electric conduction material used with positive active material by mean particle diameter's being 10 micrometers or more, and setting to 7-9 the value which breaks 20 and is acquired by the product of mean particle diameter and specific surface area It is the mixture of granular electric conduction material with a particle size of 3 micrometers or more and granular electric conduction material with a particle size of 2 micrometers or less. A negative-electrode active material For specific surface area, the face to face dimension of a crystal lattice is [ the microcrystal dimension of 0.3380nm or less and the direction of a c-axis ] graphitized carbon 30nm or more below 2.0m<sup>2</sup> / g. The solvent of the electrolytic solution The rechargeable lithium-ion battery characterized by the thing which is chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, and which is the mixed solvent of a kind, ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate at least.

[Claim 2] Positive active material is a granular Li-Co system multiple oxide. This Li-Co system multiple oxide The electric conduction material used with positive active material by mean particle diameter's being 10 micrometers or more, and setting to 7-9 the value which breaks 20 and is acquired by the product of mean particle diameter and specific surface area Granular electric conduction material with a particle size of 3 micrometers or more and an aspect ratio are three or more, and the diameter of fiber is mixture with fibrous electric conduction material 2 micrometers or less. A negative-electrode active material For specific surface area, the face to face dimension of a crystal lattice is [ the microcrystal dimension of 0.3380nm or less and the direction of a c-axis ] graphitized carbon 30nm or more below 2.0m<sup>2</sup> / g. The solvent of the electrolytic solution The rechargeable lithium-ion battery characterized by the thing which is chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, and which is the mixed solvent of a kind, ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate at least.

[Claim 3] The rechargeable lithium-ion battery according to claim 1 or 2 whose mixing ratio of dimethyl carbonate a kind of mixing ratio chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate is 25 volume % - 50 volume % at least, the mixing ratio of ethylene carbonate is four volume % - 20 volume %, the mixing ratio of propylene carbonate is three volume % - 17 volume %, and is below 60 volume % exceeding 40 volume %.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a rechargeable lithium-ion battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the rechargeable lithium-ion battery has the structure which comes to put the separator into which the electrolytic solution was infiltrated with a sheet-like positive electrode and a sheet-like negative electrode. A positive electrode and a negative electrode prepare the positive-active-material layer or negative-electrode active material layer which makes positive active material or a negative-electrode active material come to mix electric conduction material, a binder, etc. on charge collectors, such as a metallic foil, and are formed. Usually, a Li-Co system multiple oxide granular as positive active material is used, and a carbon material is used as a negative-electrode active material.

[0003] Thus, the constituted rechargeable lithium-ion battery can attain a high energy consistency and the high voltage compared with a nickel cadmium cell etc. Therefore, adoption is progressing quickly as a driving source of pocket devices [ rechargeable lithium-ion battery ], such as recent years, a cellular phone, and a notebook sized personal computer. Furthermore, expansion of applicability is expected in the future. For this reason, the researches and developments about a rechargeable lithium-ion battery are briskly done in order to aim at improvement in the cell engine performance.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the present condition is that the rechargeable lithium-ion battery which has the still satisfactory cell engine performance is not obtained. For example, in the conventional rechargeable lithium-ion battery, since energy density may be conversely lowered when it is going to aim at improvement in the cycle property of charge and discharge, it is in a difficult situation to acquire a satisfactory cycle property. Moreover, under very low temperature -20 degrees C or less, since the fall of discharge capacity is remarkable, the adoption to the device on condition of the use under low temperature is in a difficult situation. Furthermore, the fall of the discharge capacity by natural discharge cannot be disregarded, either.

[0005] The technical problem of this invention is in the conventional rechargeable lithium-ion battery to offer the rechargeable lithium-ion battery which can attain the engine performance which could not be attained.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The first mode of the rechargeable lithium-ion battery of this invention has the following descriptions.

Positive active material is a granular Li-Co system multiple oxide. (1) This Li-Co system multiple oxide The electric conduction material used with positive active material by mean particle diameter's being 10 micrometers or more, and setting to 7-9 the value which breaks 20 and is acquired by the product of mean particle diameter and specific surface area It is the mixture of granular electric conduction material with a particle size of 3 micrometers or more and granular electric conduction material with a particle size of 2 micrometers or less. A negative-electrode active material For specific surface area, the face to face dimension of a crystal lattice is [ the microcrystal dimension of 0.3380nm or less and the direction of a c-axis ] graphitized carbon 30nm or more below 2.0m<sup>2</sup> / g. The solvent of the electrolytic solution The rechargeable lithium-ion battery characterized by the thing which is chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, and which is the mixed solvent of a kind, ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate at least.

[0007] Moreover, the second mode of the rechargeable lithium-ion battery of this invention has the following descriptions.

Positive active material is a granular Li-Co system multiple oxide. (2) This Li-Co system multiple oxide The electric conduction material used with positive active material by mean particle diameter's being 10 micrometers or more, and setting to 7-9 the value which breaks 20 and is acquired by the product of mean particle diameter and specific surface area Granular electric conduction material with a particle size of 3 micrometers or more and an aspect ratio are three or more, and the diameter of fiber is mixture with fibrous electric conduction material 2 micrometers or less. A negative-electrode active material For specific surface area, the face to face dimension of a crystal lattice is [ the microcrystal dimension of 0.3380nm or less and the direction of a c-axis ] graphitized carbon 30nm or more below 2.0m<sup>2</sup> / g. The solvent of the electrolytic solution The rechargeable lithium-ion battery characterized by the thing which is chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, and which is the mixed solvent of a kind, ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate at least.

[0008] Furthermore, the first of the rechargeable lithium-ion battery of this invention and the second mode also have the following descriptions.

(3) A rechargeable lithium-ion battery the above (1) whose mixing ratio of dimethyl carbonate a kind of mixing ratio chosen from diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate is 25 volume % - 50 volume % at least, the mixing ratio of ethylene carbonate is four volume % - 20 volume %, the mixing ratio of propylene carbonate is three volume % - 17 volume %, and is below 60 volume % exceeding 40 volume %, or given in (2).

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the rechargeable lithium-ion battery of this invention is explained to a detail. In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, as positive active material, mean particle diameter is 10 micrometers or more, and the granular Li-Co system multiple oxide which the value which breaks 20 and is acquired is set to 7-9, namely, fills the following formula (1) with the product of mean particle diameter and specific surface area is used.

$7 \leq [20/(\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})] \leq 9$  (1)

[0010] As an example of the Li-Co system multiple oxide used for positive active material, it is [ LiCoO<sub>2</sub> and ] LiA Co<sub>1-X</sub> MeX O<sub>2</sub>. What is shown is mentioned. In addition, in the latter, it is desirable 0.05-1.5, and that especially A sets to 0.1-1.1. It is desirable 0.01 to 0.5 and that especially X sets to 0.02-0.2. As an element Me, 3 - 10 group element of periodic tables, such as Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, and nickel, and 13 - 15 group elements, such as B, aluminum, germanium, Pb, Sn, and Sb, are mentioned.

[0011] the operation which will increase the resistance component of the positive active material itself if that the Li-Co system multiple oxide used for positive active material needs to fill a formula (1) has the value of 20/(specific-surface-area x mean particle diameter) larger than 9 in being less than seven -- working -- a cycle property and a low-temperature property -- it is because a preservation property is reduced further.

[0012] In this invention, mean particle diameter of a Li-Co system multiple oxide is set to 10 micrometers or more because there is a possibility that a lifting and the safety to like may be spoiled in an unusual cell reaction as mean particle diameter is less than 10 micrometers. In addition, if a mean diameter exceeds 25 micrometers, in order for electric resistance to become large and to reduce the energy density per unit volume of a



rechargeable lithium-ion battery, the mean diameter of a Li-Co system multiple oxide has 10 micrometers - desirable 25 micrometers, and 17 micrometers - its 23 micrometers are especially desirable.

[0013] It is desirable  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  -  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ , and to set especially specific surface area of a Li-Co system multiple oxide to  $0.15\text{m}^2/\text{g}$  -  $0.25\text{m}^2/\text{g}$ . It is because a resistance component increases that specific surface area is under  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  and the fall of charge-and-discharge capacity and the fall of a rate property are caused. Moreover, it is because the oxygen desorption from an active material will advance easily and a problem will arise at safety, if  $0.3\text{m}^2/\text{g}$  is exceeded.

[0014] Measurement of the mean particle diameter of a Li-Co system multiple oxide can be performed by the following approaches. The granular object used as the measuring object is fed into organic liquids, such as water and ethanol, a 35kHz - about 40kHz supersonic wave is given to the beginning, and distributed processing is performed to it for about 2 minutes. In addition, let the amount of the granular object used as the measuring object be the amount from which the laser permeability (ratio of the output quantity of light to the amount of incident light) of the dispersion liquid after distributed processing becomes 70% - 95%. Next, these dispersion liquid are applied to a micro truck grading-analysis meter, and the particle size ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  ..) of each granular object and the existence number ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  ...) for every particle size are measured by dispersion of laser light.

[0015] In addition, with the micro truck grading-analysis plan, the particle size distribution of a globular form particle group which becomes the theoretical strength nearest to the observed dispersion intensity distribution is computed. That is, particles are assumed to be the projection image acquired by the exposure of laser light, and a solid sphere with the cross-section circle of this area, and this cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) is measured as a particle size.

[0016] Mean particle diameter (micrometer) is computed using the following formula (2) from the particle size ( $D$ ) of each particle and the existence number ( $N$ ) for every particle size which were obtained above.

Mean-particle-diameter (micrometer) =  $(\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$  (2)

[0017] Measurement of the specific surface area of a Li-Co system multiple oxide can be performed by the gas-phase-adsorption method (one point method for BET method) which makes nitrogen adsorbent among the adsorption processes indicated by 178th page - the 184th page of "the ingredient chemistry [Yasuo Arai work, the 9th \*\* of the first edition, the Baifukan (Tokyo) issue, and 1995] of fine particles."

[0018] Next, the production approach of the Li-Co system multiple oxide which can be used as positive active material in this invention is illustrated below. In addition, in this invention, the production approach of a Li-Co system multiple oxide is not limited to the following approaches. As the approach of 1, the lithium compound and cobalt compound used as a start raw material are mixed so that the atomic ratio of cobalt and a lithium may be set to 1:1 to 0.8:1. The mixture under an atmospheric-air ambient atmosphere with a temperature of 700 degrees C - 1200 degrees C What it made it react by carrying out to heat for 3 hours to 50 hours etc., reacted further, and was made is ground, it considers as a granular object, and the method of extracting only what mean particle diameter is 10 micrometers or more, and fills the above-mentioned formula (1) from the inside is mentioned.

[0019] As other approaches, the method of heating especially especially 400 degrees C - the 750 degree C of the above-mentioned the approach of heat-treating further the granular object ground and obtained, for example, this granular object ground and obtained, under the temperature of 450 degrees C - about 700 degrees C for 1 hour to about 20 hours for 0.5 hours to 50 hours is mentioned. In addition, it is desirable to use the thing in within the limits whose mean particle diameter is 10 micrometers - 25 micrometers as mentioned above as a granular object at this time. Thus, since specific surface area can be decreased without changing most mean particle diameter of a granular object when it heat-treats in a granular object, the Li-Co system multiple oxide which fills the above-mentioned formula (1) can be obtained easily.

[0020] Moreover, heat treatment of this granular object ground and obtained can be performed under any ambient atmospheres, for example, it can carry out under an atmospheric-air ambient atmosphere and inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen or an argon. However, since there is a possibility that a lithium carbonate may arise and the content of an impurity may increase when carbon dioxide gas exists in an ambient atmosphere, it is desirable that the partial pressure of carbon dioxide gas carries out under the ambient atmosphere below 10mmHg extent.

[0021] As a lithium compound used as the above-mentioned start raw material, lithium oxide, a lithium hydroxide, lithium halide, a lithium nitrate, an oxalic acid lithium, lithium carbonates, etc. and such mixture are mentioned. As a cobalt compound, cobalt oxide, cobalt hydroxide, halogenation cobalt, a cobalt nitrate, oxalic acid cobalt, cobalt carbonate, etc. and such mixture are mentioned. In addition,  $\text{LiA Co}_1\text{-X MeX O}_2$  What is necessary is just to carry out initial-complement addition of the compound of a permutation element at the mixture of a lithium compound and a cobalt compound, if the Li-Co system multiple oxide shown is manufactured.

[0022] In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, two kinds of electric conduction material from which size is different is used as electric conduction material used with positive active material. In this case, the small electric conduction material of size gathers on the particle front face of positive active material, and makes this front face conductivity, and the large electric conduction material of size enters between the particles of the electric-conduction-sized positive active material, and connects between these particles electrically. For this reason, an electric flow of the front face of positive active material and the interior is fully obtained, and it becomes possible to reduce the resistance component of the positive electrode itself of it. Therefore, the fall of a preservation property can be controlled to a cycle property, a low-temperature property, and a pan.

[0023] In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, also in which of the first mode and the second mode, although two kinds of electric conduction material is used, the first mode differs in the configuration of the small electric conduction material of size from the second mode. In the first mode of the rechargeable lithium-ion battery of this invention, the mixture of the large electric conduction material (henceforth "the first electric conduction material") of granular size and the small electric conduction material (henceforth "the second electric conduction material") of granular size is used. In the second mode of the rechargeable lithium-ion battery of this invention, the mixture of the large electric conduction material (henceforth "the first electric conduction material") of granular size and the small electric conduction material (henceforth "the third electric

conduction material") of fibrous size is used. In addition, although the shape of the shape of a scale, a globular shape, a false globular shape, massive, and a whisker etc. is included in "it being granular" as used in the field of this invention, it does not limit especially.

[0024] As first electric conduction material, the carbon material currently conventionally used with the rechargeable lithium-ion battery can be used. For example, artificial or natural graphites; carbon black, such as acetylene black, oil furnace black, and IKUSUTORAKONDAKUTIBU furnace black, is mentioned. In the first electric conduction material, graphitized carbon 10nm or more is preferably used [ the face to face dimension (D002) of graphites, especially a crystal lattice ] for the microcrystal dimension (Lc) of 0.34nm or less and the direction of a c-axis among these carbon materials.

[0025] in addition, the face to face dimension (d002) of a crystal lattice and the microcrystal dimension (Lc) of the direction of a c-axis -- Japan Society for the Promotion of Science -- it can measure by law. It explains concretely below. First, an agate mortar grinds the high purity silicon for X-ray criteria below to a 325-mesh standard sieve, the standard substance is produced, this standard substance and graphitized carbon of a device under test are mixed with an agate mortar (it is 10 % of the weight of standard substance to 100 % of the weight of graphitized carbon), and the sample for X-rays is produced. The sample plate of X-ray diffraction equipment (RINT2000 by Rigaku Corp., X line source:CuK alpha rays) is filled up with this sample for X-rays at homogeneity. Next, the applied voltage to an X-ray tube is set as 40kV, force current is set as 50mA, further, a scanning zone is set  $2\theta=23.5$  degree -29.5 degree, and 002 carbonaceous peaks and 111 peaks of the standard substance are measured by setting scanning speed to 0.25 degrees / min. Then, the face to face dimension (d002) of a crystal lattice and the microcrystal dimension (Lc) of the direction of a c-axis are computed from the obtained peak location and its half-value width using attached degree-of-graphitization calculating software to above X-ray diffraction equipment.

[0026] If the first electric conduction material is for making good electrical installation of the particles of positive active material, therefore is too small, achievement of this electrical installation will become difficult. On the other hand, if the first electric conduction material is too large, it will bar the closest packing of positive active material. Therefore, it is necessary to use a thing with a particle size of 3 micrometers or more, and it is desirable as first electric conduction material to use what is 5 micrometers - 25 micrometers. Furthermore, in specific surface area, it is desirable to use the thing of  $1\text{m}^2 / \text{g}$  -  $10\text{m}^2 / \text{g}$  especially below  $20\text{m}^2 / \text{g}$ .

[0027] In addition, the particle size of the first electric conduction material as used in the field of this invention means the cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) when assuming the particle which constitutes the first electric conduction material to be a solid sphere, and it can measure using a micro truck grading-analysis meter like the case of an above-mentioned Li-Co system multiple oxide.

[0028] A carbon material called carbon black, such as artificial or natural graphites; acetylene black, oil furnace black, and IKUSUTORAKONDAKUTIBU furnace black, can be used like the first above-mentioned electric conduction material also as second electric conduction material.

[0029] Such an operation will become scarce, if the second electric conduction material is for electric-conduction-izing the front face of the particle of positive active material, therefore is too large. Therefore, as second electric conduction material, it is good for particle size to use especially 2 micrometers or less of 1 micrometer or less of 0.5 micrometers - 0.001 micrometers things preferably. Furthermore, about especially specific surface area, it is desirable to use the thing  $15\text{m}^2 / \text{g}$  or more than  $10\text{m}^2 / \text{g}$ .

[0030] The particle size of the second electric conduction material as used in the field of this invention is also a cross-section diameter of circle (spherical equivalent diameter) when assuming the particle which constitutes the second electric conduction material to be a solid sphere. Measurement of the particle size of the second electric conduction material as well as the case of the first electric conduction material can be measured using a micro truck grading-analysis meter. However, when particle size is set to less than 1 micrometer, there is an inclination which condensation of a particle produces in dispersion liquid. For this reason, when particle size is less than 1 micrometer, it is good to use an electron microscope. A scale factor is set up and, specifically, an electron microscope photograph is taken so that 20 or more particles may go into a visual field first. Next, the area of the image of each particle in a photograph is computed, and the diameter of circle which has this area from this computed area further is computed. The particle which constitutes the second electric conduction material is assumed to be a solid sphere with the cross-section circle of this diameter, and this diameter turns into particle size of the second electric conduction material.

[0031] Measurement of the specific surface area of the first electric conduction material and the second electric conduction material can be performed like the case of an above-mentioned Li-Co system multiple oxide by the gas-phase-adsorption method (one point) which makes nitrogen adsorbent.

[0032] Various carbon fibers can be used as third electric conduction material. Specifically, the graphitized-carbon fiber manufactured in vapor growth etc., such as carbon fibers and mesophase system graphitized carbon, is mentioned. In addition, a carbon fiber may be a straight-line-like thing and may curl in the shape of a loop formation, a swirl, and other configurations.

[0033] Like [ the third electric conduction material ] the second electric conduction material, it is for electric-conduction-izing the front face of the particle of positive active material, therefore if too large, such an operation will become scarce. Therefore, as third electric conduction material, 2 micrometers or less of things 1 micrometer or less are preferably used [ an aspect ratio (fiber length/diameter of fiber) ] for 10-50, and the diameter of fiber three or more.

[0034] Particle size can perform measurement of the aspect ratio of the third electric conduction material, and the diameter of fiber like the second electric conduction material 1 micrometer or less using an electron microscope. A scale factor can be set up, an electron microscope photograph can specifically be taken so that 20 or more fiber may go into a visual field, and the diameter of fiber and fiber length of each fiber in a photograph can be performed by measuring with slide calipers etc. In addition, what is necessary is just to perform measurement of fiber length by measuring the minimum distance of an end and the other end, if it is the case where fiber is a straight line-like. However, what is necessary is to take two points of arbitration which separate mutually,

to measure this point to point distance, and just to let this be fiber length on fiber, if it is the case where fiber is carrying out curl etc.

[0035] The mixing ratio of the first electric conduction material, and the second electric conduction material or the third electric conduction material may have one of too large ratios, or if it is too small, it may make the rapid discharge descent in early stages of discharge promote. Therefore, in this invention, it is desirable the 1 weight section - 200 weight section and that the second electric conduction material or especially the third electric conduction material considers as the 2 weight sections - 100 weight section to the first electric conduction material 100 weight section. In addition, from the point that improvement in conductivity and safety can be aimed at, it is especially desirable the 5 weight sections - 100 weight section and that it is 10 weight sections - 50 weight section.

[0036] What is necessary is just to let the amount of the sum total used with the first electric conduction material, the second electric conduction material, or the third electric conduction material as usual be 3 weight sections - 15 weight section extent to the Li-Co system multiple oxide 100 weight section. However, in this invention, since two kinds of electric conduction material from which size differs is used together, electrical installation sufficient between the particles of positive active material can be given also with 3 weight sections - 10 weight section extent to the amount used smaller than before, for example, the Li-Co system multiple oxide 100 weight section. For this reason, weighting of a Li-Co system multiple oxide can be attained, and increase of cell capacity can be aimed at.

[0037] In addition, the same thing as usual can be used as a binder for forming a positive-active-material layer. For example, a polytetrafluoroethylene, poly vinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. is mentioned. Moreover, the thing same also as a charge collector as usual can be used. For example, a foil, an expanded metal, etc. which were formed by aluminum, the aluminium alloy, titanium, etc. are mentioned.

[0038] In the lithium secondary battery of this invention, the graphitized carbon the face to face dimension ( $d_{002}$ ) of  $0.5\text{nm}^2/\text{g}$  -  $1.5\text{nm}^2/\text{g}$ , and a crystal lattice is  $[0.3380\text{nm}$  or less of  $30\text{nm}$  or more of whose microcrystal dimensions of  $0.3355\text{nm}$  -  $0.3370\text{nm}$  and the direction of a c-axis ( $L_c$ )  $] 40\text{nm}$  -  $70\text{nm}$  below  $2.0\text{nm}^2/\text{g}$  for specific surface area is preferably used especially especially  $[$  especially  $]$  as a negative-electrode active material. As graphitized carbon which fills the above-mentioned numerical range, mesophase system graphitized carbon is mentioned, for example.

[0039] In addition, when specific surface area is larger than  $2.0\text{nm}^2/\text{g}$ , the decomposition reaction of the polypropylene which is an electrolyte component may occur at the time of charge, and cell capacity may fall. Moreover, the face to face dimension ( $d_{002}$ ) of a crystal lattice may be over  $0.3380\text{nm}$ , or when the microcrystal dimension ( $L_c$ ) of the direction of a c-axis is less than  $30\text{nm}$ , the potential of a negative electrode may rise and the average discharge potential of a cell may fall.

[0040] In this invention, graphitized carbon is granular like the usual graphite system negative-electrode active material, and is used. Especially the configuration of the particle which constitutes graphitized carbon is not limited, and should just have the shape of the shape of a scale, fibrous, a globular shape, a false globular shape, massive, and a whisker etc. However, spreading to a negative-electrode charge collector is easy, and, as for graphitized carbon, it is desirable that it is fibrous in this invention from the

point which can control the orientation of the particle after spreading.

[0041] Mesophase system graphitized carbon fibrous as graphitized carbon which serves as a negative-electrode active material from these points in this invention, i.e., mesophase system graphitized-carbon fiber, is used preferably. An example of the manufacture approach of mesophase system graphitized-carbon fiber is shown below. the beginning -- pitches, such as a petroleum pitch and a coal-tar pitch, -- the content of mesophase carries out spinning of the mesophase pitch more than 70 volume % to fiber with a die length of 200 micrometers - about 300 micrometers by the melting blowing method above all. Next, this fiber is carbonized at 800 degrees C - 1500 degrees C, and it grinds in 1 micrometer - about 15 micrometers of diameters of average fiber, 1 micrometer - about 100 micrometers of magnitude, for example, mean fiber length, suitable subsequently. Then, mesophase system graphitized-carbon fiber is obtained by heating and graphitizing preferably 2500 degrees C - 3200 degrees C of this ground fiber at 2800 degrees C - 3200 degrees C.

[0042] However, from the point which makes good spreading nature to the negative-electrode charge collector of the negative-electrode active material constituent mentioned later, 1 micrometer - 100 micrometers, it is desirable [ especially the above-mentioned grinding ] to carry out so that 0.5 micrometers - 15 micrometers of diameters of average fiber may be especially set to 1 micrometer - 15 micrometers and 5 more micrometers - 10 micrometers so that mean fiber length may be set to 3 micrometers - 50 micrometers and 2 more micrometers - 25 micrometers. As for an aspect ratio (mean fiber length's ratio to the diameter of average fiber), at this time, being set to 1-5 is desirable.

[0043] In this invention, measurement of the specific surface area of graphitized carbon can be performed by the gas-phase-adsorption method (one point method for BET method) which makes nitrogen adsorbent among the adsorption processes indicated by 178th page - the 184th page of "the ingredient chemistry [Yasuo Arai work, the 9th \*\* of the first edition, the Baifukan (Tokyo) issue, and 1995] of fine particles" like measurement of the specific surface area of an above-mentioned Li-Co system multiple oxide. moreover, this invention -- setting -- the face to face dimension (d002) of the crystal lattice of graphitized carbon, and the microcrystal dimension (Lc) of the direction of a c-axis -- the case of above-mentioned electric conduction material -- the same -- Japan Society for the Promotion of Science -- it can measure by law.

[0044] In addition, in the rechargeable lithium-ion battery of this invention, a polytetrafluoroethylene, poly vinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. can be used as usual as a binder used with a negative-electrode active material. Moreover, a negative electrode may be made to mix electric conduction material in this invention if needed. In this case, as electric conduction material, a mean diameter is mentioned for a natural graphite 5 micrometers or less, an artificial graphite, carbon black, etc. Moreover, the same thing as usual can be used as a negative-electrode charge collector, and the foil and expanded metal which were formed by copper, nickel, silver, stainless steel, etc. are mentioned.

[0045] In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, the mixed solvent which is chosen from diethyl carbonate (DEC) and ethyl methyl carbonate (EMC) and which contains ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), and dimethyl carbonate (DMC) further is used as a solvent of the electrolytic solution including a kind at least. Especially the mixing ratio of each component which constitutes a mixed solvent is not

limited. However, it is desirable four volume % - 20 volume % and to consider as six volume % - 18 volume % especially in ethylene carbonate (EC) from the point of improvement in the cycle property of a rechargeable lithium-ion battery, and it is desirable three volume % - 17 volume % and to consider as five volume % - 15 volume % especially in propylene carbonate (PC). Moreover, it is desirable to consider as 45 volume % - 55 volume % below 60 volume % exceeding 40 volume % especially in dimethyl carbonate (DMC). furthermore, it is chosen out of diethyl carbonate (DEC) and ethyl methyl carbonate (EMC) -- it is [ in / especially / at least / a kind ] desirable 25 volume % - 50 volume % and to consider as 30 volume % - 35 volume %.

[0046] In ethylene carbonate (EC), a stable coat is it hard to be formed on a negative-electrode front face that a mixing ratio is under 4 volume %, and there is a possibility of reducing a cycle property. On the other hand, when 20 volume % is exceeded, the viscosity of the electrolytic solution rises, the internal resistance of a cell is increased, and a cycle property may be reduced.

[0047] In propylene carbonate (PC), the depressor effect of the increment in the impedance accompanying [ that a mixing ratio is under 3 volume % ] a charge-and-discharge cycle becomes small, and there is a possibility of reducing a cycle property. On the other hand, when it is under 17 volume %, the viscosity of the electrolytic solution rises, the internal resistance of a cell is increased, and a cycle property may be reduced.

[0048] In dimethyl carbonate (DMC), when a mixing ratio is below 40 volume %, the viscosity of the electrolytic solution rises, the internal resistance of a cell is increased, and a cycle property may be reduced. On the other hand, when 60 volume % is exceeded, the congealing point of the electrolytic solution rises, the internal resistance of a cell is especially increased under low temperature -20 degrees C or less, and a cycle property and a low-temperature property may be reduced.

[0049] In diethyl carbonate (DEC) and ethyl methyl carbonate (EMC), if it is under 25 volume %, the congealing point of the electrolytic solution will rise, the internal resistance of a cell is especially increased under low temperature -20 degrees C or less, and a cycle property and a low-temperature property may be reduced. On the other hand, when 50 volume % is exceeded, the viscosity of the electrolytic solution rises, the internal resistance of a cell is increased, and a cycle property may be reduced.

[0050] What is necessary is just to use what dissolved a kind chosen from lithium salt, such as  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , and  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , or two sorts or more in the above-mentioned mixed solvent as the electrolytic solution in the rechargeable lithium-ion battery of this invention. the electrolytic solution -- the concentration of Li salt -- 0.1mol/L-2mol/L -- what is necessary is just to prepare so that it may be preferably set to 0.5 mols / L-1.8 mols / L This is because the ionic conductivity as the electrolytic solution is not fully obtained as the concentration of lithium salt is under 0.1 mols / L, but the function as a cell is spoiled. Moreover, it is because the viscosity of the electrolytic solution will rise and a low-temperature property and a high rate property will fall, if two mols / L is exceeded.

[0051]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is shown concretely. It actually evaluated by producing the rechargeable lithium-ion battery of this invention.

[0052]  $\text{LiCoO}_2$  (mean particle diameter of 20 micrometers (the Shimadzu make -- the same measurement and the following SALD-3000J)) used as example 1 [production of



positive electrode] positive active material As well as specific surface area of  $0.12\text{m}^2/\text{g}$ , the 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):8.3 91 weight section, and the nodular graphite-ized carbon (MCMB 6-28) 5 weight section with a particle size [ used as electric conduction material ] of 6 micrometers, into the N-methyl-2-pyrrolidone, it distributed to homogeneity and the KETCHIEN black ECP1 weight section with a particle size of 0.01 micrometers and the polyvinylidene fluoride (PVdF) 3 weight section used as a binder were made into the slurry. Apply this slurry on both sides of the aluminium foil (20 micrometers in thickness) used as a charge collector, it is made to dry, subsequently rolling processing is carried out, and they are  $20\text{ mg/cm}^2$  per one side of aluminium foil. LiCoO<sub>2</sub> The positive electrode which it has was produced.

[0053] [Production of a negative electrode] The graphitized-carbon (mel BUROMMERUDO FM-14) (specific surface area:  $1.32\text{m}^2/\text{g}$ , face to face dimension:  $0.3364\text{nm}$  [ of a crystal lattice ], microcrystal dimension:  $50\text{nm}$  of direction of c-axis) 95 weight section used as a negative-electrode active material, the polyvinylidene fluoride (PVdF) 5 weight section used as a negative-electrode binder, and the N-methyl-2-pyrrolidone 50 weight section were mixed and slurred, and both sides of the copper foil (thickness of 14 micrometers) used as a charge collector were made to apply and dry this slurry. Next, rolling processing was performed to this copper foil, and the negative electrode was obtained.

[0054] [Preparation of the electrolytic solution] It is LiPF<sub>6</sub> to the mixed solvent of diethyl carbonate 4 volume %, ethyl methyl carbonate 29 volume %, ethylene carbonate 11 volume %, propylene carbonate 9 volume %, and dimethyl carbonate 47 volume %. It was made to dissolve so that the concentration may be set to  $1.0\text{ mols/L}$  (as opposed to the electrolytic solution after preparation), and the electrolytic solution was prepared.

[0055] [Assembly of a rechargeable lithium-ion battery] The positive electrode and negative electrode which were produced above were \*\*\*\*(ed) through the porous polyethylene-polypropylene compound separator, and this was held in the cylindrical cell can (the outer diameter of 18mm, height of 65mm). Furthermore, the electrolytic solution obtained above was infiltrated into the separator, and the rechargeable lithium-ion battery of this invention was obtained.

[0056] Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed in the following procedures about the rechargeable lithium-ion battery obtained above. A result is shown in Table 1.

[Cycle characteristic test] The charge and discharge of 1C/1C are computed about the rechargeable lithium-ion battery obtained above, and discharge capacity [mA-H] is computed from a discharge current value and a charging time value about the time of a 500 cycle deed, 1 cycle, and 500 cycles under a room temperature (20 degrees C). Next, the discharge capacity at the time of 500 cycles [mA-H] is broken by discharge capacity [mA-H] of 1 cycle eye, it asks for discharge capacity rate of change [%], and this is shown in Table 1.

[0057] [Low-temperature characteristic test] After charging at a room temperature about the rechargeable lithium-ion battery obtained above, this is left in a -35-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 24 hours. In addition, it was performed by passing a current by 4.2V constant voltage after charge passed the current until the electrical potential difference was set to 4.2V by 1C (1600mA) constant current until all the charging times turned into 2.5 hours continuously. Next, it discharges by 0.5C

(800mAh) / 2.5V cut-off in this -35-degree C atmospheric-air ambient atmosphere, and the discharge capacity at that time [mA-H] is calculated. Moreover, also at a room temperature (20 degrees C), charge and discharge are performed on the same conditions and discharge capacity [mA-H] is calculated. Furthermore, the discharge capacity under -35 degrees C is broken by discharge capacity under a room temperature, it asks for discharge capacity rate of change [%], and this is shown in Table 1.

[0058] [Preservation characteristic test] After charging at a room temperature about the rechargeable lithium-ion battery obtained above, this is left for 40 days in a 60-degree C atmospheric-air ambient atmosphere. In addition, it was performed by passing a current by 4.2V constant voltage after charge passed the current until the electrical potential difference was set to 4.2V by 1C (1600mA) constant current until all the charging times turned into 2.5 hours continuously. Next, it is left in a -5-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 24 hours, and discharges by 1C (1600mAh) / 2.5V cut-off in this -5-degree C atmospheric-air ambient atmosphere, and the discharge capacity at that time [mA-H] is calculated. Furthermore, this discharge capacity is broken by RT discharge capacity (it discharges by 1C (1600mAh) / 2.5V cut-off), it asks for discharge capacity rate of change [%], and this is shown in Table 1. In addition, it is the discharge capacity [mA-H] discharged and calculated after passing a current with RT discharge capacity here until an electrical potential difference is set to 4.2V by 1600mA constant current until it charges by passing a current by 4.2V constant voltage until all the charging times turn into 2.5 hours continuously, next an electrical potential difference is set to 2.5V by 800mA under 20-degree-C ambient atmosphere.

[0059] As example 2 positive active material, mean particle diameter is 16 micrometers and specific surface area is LiCoO<sub>2</sub> of 0.17m<sup>2</sup> / g. The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having used. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0060] The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having used the nodular graphite-ized carbon whose particle size is 4 micrometers, and the KETCHIEN black whose particle size is 0.05 micrometers as example 3 electric-conduction material. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0061] As a solvent of the example 4 electrolytic solution, the rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having used the mixed solvent of diethyl carbonate 6 volume %, ethyl methyl carbonate 27 volume %, ethylene carbonate 9 volume %, propylene carbonate 10 volume %, and dimethyl carbonate 48 volume %. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0062] LiCoO<sub>2</sub> (the mean particle diameter of 18 micrometers, g [specific surface area of 0.19m<sup>2</sup> / g], 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):5.8) is used as example of comparison 1 positive active material, and it is electric conduction material. The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 only using nodular graphite-ized carbon (MCMB 6-28) with a particle size of 3 micrometers (6 weight

sections) except having used the mixed solvent of ethylene carbonate 30 volume %, propylene carbonate 30 volume %, and dimethyl carbonate 40 volume % as a solvent of the electrolytic solution. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0063] The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having used the mixed solvent of ethylene carbonate 20 volume %, propylene carbonate 20 volume %, and dimethyl carbonate 60 volume % as a solvent of the electrolytic solution, using only carbon black with a particle size of 0.01 micrometers as electric conduction material (6 weight sections), using LiCoO<sub>2</sub> (the mean particle diameter of 19 micrometers, g [ specific surface area of 0.10m<sup>2</sup> / g ], 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):10.5) as example of comparison 2 positive active material. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0064] The rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except having used the mixed solvent of ethylene carbonate 50 volume % and dimethyl carbonate 50 volume % as a solvent of the electrolytic solution, using only a scale-like graphite ingredient with a particle size of 25 micrometers as electric conduction material (6 weight sections), using LiCoO<sub>2</sub> (the mean particle diameter of 7 micrometers, g [ specific surface area of 0.32m<sup>2</sup> / g ], 20/(mean-particle-diameter x specific surface area):8.9) as example of comparison 3 positive active material. Next, the cycle characteristic test, the low-temperature characteristic test, and the preservation characteristic test were performed about this rechargeable lithium-ion battery as well as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(サイクル特性) 放電容量変化率 [%]	8 5	8 2	8 3	8 0	5 0	4 0	4 0
(低温特性) 放電容量変化率 [%]	8 8	8 3	8 1	8 1	放電せず	2 0	放電せず
(保存特性) 放電容量変化率 [%]	8 0	8 2	8 2	8 1	放電せず	放電せず	放電せず

[0066] The above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison show that it can be made to improve compared with the conventional thing about both a cycle

property a low-temperature property and a preservation property, if the rechargeable lithium-ion battery of this invention is used.

[0067]

[Effect of the Invention] The above explanation shows in the former that a rechargeable lithium-ion battery with the engine performance which could not be attained can be offered, if this invention is used. For example, improvement in a cycle property can attain the reinforcement of the cell itself. Moreover, it can use by improvement in a low-temperature property as a driving source of the device by which the use under low temperature is assumed. By improvement in a preservation property, degradation of the engine performance by the full charge neglect which had become a problem especially with the conventional rechargeable lithium-ion battery can be controlled.

---

---